

HIGH-STRENGTH POLYETHYLENE FIBER EXCELLENT IN UNIFORMITY

Publication number: JP2001073224
Publication date: 2001-03-21
Inventor: SAKAMOTO GODO; OTA YASUO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **international:** D01F6/04; D01F6/04; (IPC1-7): D01F6/04
- **european:**
Application number: JP19990243609 19990830
Priority number(s): JP19990243609 19990830

Report a data error here

Abstract of JP2001073224

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-strength polyethylene fiber excellent in uniformity and useful for various kinds of high-performance textiles such as sports clothes or bulletproof or protective clothes and, more properly speaking, ropes, fishing lines or nets, or the like. **SOLUTION:** This high-strength polyethylene fiber excellent in uniformity is a high-molecular weight polyethylene fiber having ≥ 5 intrinsic viscosity $[\eta]$ and comprising recurring units thereof consisting essentially of ethylene. The average strength of the above fiber is ≥ 17.7 cN/dtex and Uster normal U% indicating the thick and thin unevenness in the longitudinal direction of the fiber is $\leq 3\%$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

547314 /SR (5)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-73224

(P2001-73224A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.⁷

D 0 1 F 6/04

識別記号

F I

D 0 1 F 6/04

テームコード* (参考)

A 4 L 0 3 5

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-243609

(22) 出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 阪本 悟堂

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大田 康雄

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 4L035 BB02 BB22 BB89 BB91 EE01

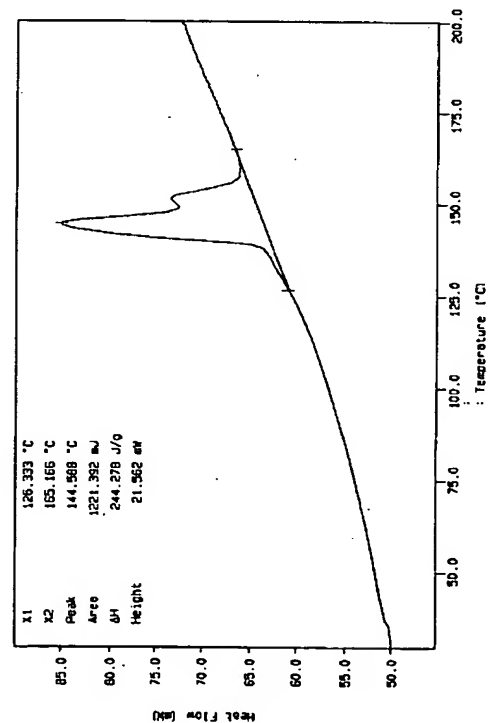
EE08 FF01 FF02 HH10 MA01

(54) 【発明の名称】 均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維

(57) 【要約】

【課題】 均一性に優れた各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料などの高性能テキスタイル、さらに言えばロープ・釣り糸・ネット、等に有用な高強度ポリエチレン繊維を提供すること。

【解決手段】 極限粘度 $[\eta]$ が5以上、その繰返し単位がエチレンを主体とした高分子量ポリエチレン繊維であり、前記繊維の平均強度が17.7 cN/dtex以上で、その繊維の長さ方向の太細むらを示すウースターマルU%が3%以下である均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維。



【特許請求の範囲】

【請求項1】極限粘度 $[\eta]$ が5以上、その繰返し単位がエチレンを主体とした高分子量ポリエチレン繊維であり、前記繊維の平均強度が 17.7 cN/dtex 以上で、その繊維の長さ方向の太細むらを示すウースタノーマルU%が3%以下であることを特徴とする均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維。

【請求項2】U%が1.5%以下であることを特徴とする請求項1記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維。

【請求項3】示差走査熱量計(DSC)で求めた融解時の吸熱ピークが $140 \sim 145$ 度に1つ以上存在し、かつ 145 度以上に少なくとも1つ以上のピークを有することを特徴とする請求項1記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維。

【請求項4】エチレン以外の共重合成分が0.2mol%以下であることを特徴とする請求項1記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維。

【請求項5】極限粘度 $[\eta]$ が10以上であることを特徴とする請求項1記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料などの高性能テキスタイル、さらに言えばロープ・釣り糸・ネットなど産業上広く応用可能な新規な均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】高強度ポリエチレン繊維に関しては例えば、特公昭60-47922号公報に開示されるごとく、超高分子量のポリエチレン溶液を、いわゆる「ゲル

紡糸法

」により従来になく高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記で開示されている方法の欠点は、ノズル孔より紡出後の状態が、通常の乾式紡糸などによって得られる繊維に比べて不安定であることである。その為、紡糸工程でドローレゾナンスの発生による繊維むらの増大、繊維断面形態の扁平化などの問題が顕著であった。そして、繊維断面に太細むらが存在し平均的な単糸直径よりも細かい部分があると、この部分に応力集中が生じ破断が発生し易くなる。特に、釣り糸・ロープ・防弾・防護衣料などに本繊維を用いる場合、太細むらが存在すると細い部分で応力が集中し破断が生じる。また、製造工程に於いても単糸切れなどによる工程トラブルの原因となり生産性に悪い影響を与える。本発明はこれらの問題が改善された太細むらの少ない均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維を提供するも

のである。

【0004】本発明者らは鋭意検討し、従来のゲル紡糸法のような手法では得ることが困難であった太細むらの少ない均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維を得ることに成功し本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、極限粘度 $[\eta]$ が5以上、その繰返し単位がエチレンを主体とした高分子量ポリエチレン繊維であり、前記繊維の平均強度が 17.7 cN/dtex 以上で、その繊維の長さ方向の太細むらを示すウースタノーマルU%が3%以下であることを特徴とする均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維である。そして具体的には、U%が1.5%以下であることを特徴とする上記記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維、示差走査熱量計(DSC)で求めた融解時の吸熱ピークが $140 \sim 145$ 度に1つ以上存在し、かつ 145 度以上に少なくとも1つ以上のピークを有することを特徴とする上記記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維、エチレン以外の共重合成分が0.2mol%以下であることを特徴とする上記記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維、及び極限粘度 $[\eta]$ が10以上であることを特徴とする上記記載の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維である。

【0006】本発明における超高分子量ポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であっても良いし、これら共重合物どうし、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよい。特にプロピレン、ブテン-1などの α オレフィンと共重合体を用いることで短鎖あるいは長鎖の分岐をある程度含有させることは本繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸においては製糸上の安定を与えることとなり、より好ましい。しかしながらエチレン以外の含有量が増えすぎると反って延伸の阻害要因となるため、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からはモノマー単位で0.2mol%以下、好ましくは0.1mol%以下であることが望ましい。もちろんエチレン単独のホモポリマーであっても良い。

【0007】本発明の骨子は、繊維の糸長方向の太細むらを示すウースタノーマルU%が3%以下好ましくは1.5%以下さらに好ましくは1%以下であることを特徴とする。かかる特徴を有する高強度ポリエチレン繊維は、長手方向に極めて均一であり製造・後加工工程での毛羽立ち・糸切れが少なく、加工工程でのトラブルが少ない。さらにロープ・釣り糸・ネット・織物とした場合に原糸の強力利用率が極めて高い。ウースタノーマル値U%が3%を越えると工程通過性が悪くなる。また、釣

り糸やローブ・ネットや織物としたとき原糸の強力利用率が低下するなどの問題が発生する。

【0008】本繊維が極めて均一であることは、イーブネステスタによるウスタノーマルU%の値で確実に定義できる。すなわちウスタノーマルU%の値が大きくなればなる程繊維が太細むらを有している事を示す。

【0009】本繊維を得る手法に関しては、新規な手法が必要であり、例えば以下のような方法が推奨されるが、それに限定されるものではない。すなわち本発明に係る繊維の製造に当たっては、その原料となる高分子量のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は5以上であることが必要であり、好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上であることが望ましい。極限粘度が5未満であると、本来所望とする例えば17.7 cN/dtexを超えるような高強度繊維が得られない。

【0010】さらにこの理由は定かではないが、極限粘度が5未満となると紡糸の段階での分子鎖どおしのすり抜けが起こり、紡糸時に張力をうまく分子鎖間に伝達できずに高強度繊維を得ることができないと推定している。又、本発明においてはポリマーの主成分は実質的にポリエチレンのホモポリマーであることが重要である。重合の副反応や重合速度を向上せしめる等の目的で少量添加されるあるいは形成される分岐や末端以外にはエチレンを100%の原料とすることが推奨される。 α オレフィン等の共重合成分が増えるほど、原因は不明であるが紡糸での溶液の強度（破断に至る紡糸応力）が低下し同じ極限粘度でも低い応力で紡糸での破断が起こる。

【0011】本発明の推奨する製造方法においては、このような高分子量のポリエチレンをデカリン・テトラリン等の揮発性の溶剤やパラフィン、固形パラフィン等の不揮発性の溶剤を用いて均一な溶解を行い紡糸用のドープを得ることができる。この際、濃度は50wt%以下、好ましくは30wt%以下が好ましい。さらに言及すれば溶液は揮発性の溶媒であることが好ましい、常温固体または不揮発性の溶剤では、紡糸での生産性が非常に悪くなる。この理由は、揮発溶媒を用いることで、紡糸の段階において吐出溶液の表面に存在する溶媒がより積極的に蒸発する。つまり急激な溶媒の蒸発に伴う蒸発潜熱による急冷効果によりドローレゾナンスと呼ばれる周期的変動を減少させる事ができ高いドラフト比での紡糸が可能となると推定しているが、定かではない。さらに紡糸の段階において紡糸口金温度をポリエチレンの溶解に用いた溶媒の沸点に近いにする事が好ましい。具体的には、沸点以下15度以内、好ましくは沸点以下13度以内、さらに好ましくは沸点以下9度以内が良い。

【0012】本発明において、最も重要な因子はノズル下でオリフィスから吐出された吐出溶液に対して強制的に高温の不活性ガスを供給し、糸条の表面の溶剤を積極的に蒸発させることである。その後さらに糸状に乾燥の為の不活性ガスを供給し、延伸する前に糸状の溶媒濃度

を40wt%以下に落とすことが重要である。この際含まれるポリマー以外の溶媒成分とはポリマーの溶解で用いた溶剤及び固形溶剤の場合は、それらを抽出するのに用いた、いわゆる第2溶剤を指す。延伸時の溶媒濃度が40wt%以上あると延伸工程時に単糸表面が溶融し糸状が融着を起こしてしまう。この際糸状に吹き付けるガスは、経済的な理由、取り扱いの簡便さなどから窒素ガスを使用する事が推奨されるが、限定されるものではない。これにより、表面に薄いスキン層を形成させるとともに、紡糸での抗張力に耐えるとともにドローレゾナンスと呼ばれる周期的な変動を減少させる事が可能となり、均一性に優れる中間糸を得ることが可能となる。

【0013】この中間糸をさらに加熱し、残った溶媒を除去し数倍に延伸、場合によっては多断延伸することにより前述の均一性に優れた特性を有する高強度ポリエチレン繊維を製造することが可能となる。

【0014】以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

【0015】（強度・弾性率）本発明における強度、弾性率は、オリエンティック社製「テンシロン」を用い、試料長200mm（チャック間長さ）、伸長速度100%/分の条件で歪一応力曲線を雰囲気温度20度、相対湿度65%条件下で測定し、曲線の破断点での応力を強度（cN/dtex）、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線より弾性率（cN/dtex）を計算して求めた。なお、各値は10回の測定値の平均値を使用した。

【0016】（極限粘度）135度のデカリンにてウペローデ型毛细粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その粘度の濃度にたいするプロットの最小2乗近似で得られる直線の原点への外挿点より極限粘度を決定した。測定に際し、サンプルを約5mm長の長さサンプルを分割または切断し、ポリマーに対して1wt%の酸化防止剤（商標名「ヨシノックスBHT」吉富製薬製）を添加し、135度で4時間攪拌溶解して測定溶液を調整した。

【0017】（示差走査熱量計測定）示差走査熱量計測定はパーキンエルマー社製

「DSC II型

」を用いた、予め

5mm以下に裁断したサンプルをアルミバンに約5mg充填封入し、同様の空のアルミバンをリファレンスにして5度/分の昇温速度で室温から200度まで上昇させ、その吸熱ピークを求めた。得られた曲線より、融解ピークの数とその最も高温にあるピークの温度を求めた。

【0018】（ウスタU%測定）ウスタ測定は計測器工業株式会社製「Evenness Tester Model KET-80C」を用いた。サンプルの測定速度25m/min、ツイスタSより、ツイスタ回転数は55×試料速度として5分間測定を行った。その測定信号をインテグレイタ・ユニットに導きウスタノーマルU%を求めた。

【0019】（原糸の強力利用率）経糸打ち込み本数4

8本/インチ、緯糸打ち込み本数46本/インチとしてレピア織機にて平織物を織った。織られた布帛を傷つせずに慎重に15×3cmのサンプルを切り出し、引っ張り試験機でチャックで滑らないよう十分注意をして歪一応力曲線をもとめ、布帛の破断点での応力から布帛の強力を求めた。布帛強力をサンプル中の原糸本数で割った値と原糸の強度との比を強力利用率として算出した。

【0020】以下、実施例をもって本発明を説明する。

(実施例1) 極限粘度が19.6の超高分子量ポリマーの主成分ポリマー(C)を10wt%およびデカヒドロナフタレン90wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリー型の混練り機で溶解し、177度に設定した直径0.6mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量1.6g/分供給した。ノズル直下に設置したスリット状の気体供給オリフィスにて1.2m/分の高速度で100度に調整した窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ糸条に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを積極的に蒸発させ、さらに115度に設定された窒素流にて繊維に残るデカリンを蒸発させ、ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーにて80m/分の速度で引き取らせた。この際に糸状に含有される溶剤は元の重量の約35%まで低下していた。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オープン下で4.0倍に延伸した、引き続きこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて4.1倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示す。非常に均一性に優れ、高い強度を有していることが判明した。尚、DSCの測定結果を図1に示す。また、本繊維を上記に示した平織物としたときの経糸、緯糸の原糸の強力利用率を表2に示した。

【0021】(実施例2) 実施例1の実験において単孔吐出量を1.2g/minとして、ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーに65m/minの速度で引き取らせた。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オープン下で4.0倍に延伸した。さらにこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて4.1倍に延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得られた。

【0022】(実施例3) 実施例1における主成分ポリマーとして極限粘度が14.2のポリマーを用い、溶液の粘度を28%にした他は、同様の操作で紡糸を実施した。1段延伸は2.2倍の延伸が可能であった、2段目

の延伸では4.0倍が限度であった。表2にその結果を示す。延伸糸の単繊維度は6.3dtex、全体の繊維度は2544dtexであった。繊維度は多く、強度は若干低下した。

【0023】(実施例4) 実施例1の実験において、吐出した吐出液をエアギャップ30mmとして精製水を満たした水浴に浸析した。さらに、エアギャップ内でノズル直下に設置したスリット状の気体供給オリフィスにて1.2m/分の高速度で100度に調整した窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ糸条に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを積極的に蒸発させた。得られた繊維をネルソン状ローラーにて50m/分の速度で引き取り、加熱オープン中で繊維中に含まれる溶媒を40%以下とした後、さらに溶媒を蒸発させながら加熱オープン中で4.0倍に延伸した。引き続きこの繊維を3.5倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維を得ることができた。得られた繊維の物性値を表1に示す。

【0024】(比較例1) 実施例1の実験において、ノズル直下での気体スリットでの熱風の付与を止め、直ちに90度の窒素ガスにて冷却を実施した。得られた繊維の物性値を表1に示す。尚、DSCの測定結果を図2に示す。また、本繊維を平織物としたときの経糸、緯糸の原糸の強力利用率を表2に示した。

【0025】(比較例2) 実施例1のポリマーを極限粘度20.1でかつプロピレンモノマーを1mol%共重合させた超高分子量ポリエチレンを用いて同様の操作を実施した。同条件では紡糸での糸切れが多発し、満足ゆく紡出糸を得ることができなかった。

【0026】(比較例3) 実施例1の実験において、溶媒をパラフィンワックスとしNz直下での熱風の付与を止め、エアギャップを30mmとしてn-ヘキサンを満たした紡糸浴に浸析した。浸析した繊維をネルソン状のローラーで50m/分の速度で引き取った。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オープン下で2.0倍に延伸した、さらにこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて2.2倍で延伸した後、もう一度1.33倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示す。尚、DSCの測定結果を図3に示す。

【0027】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
$[\eta]$ (dl/g)	19.6	19.6	14.2	19.6	19.6	20.1	19.6
繊度(dtex)	490	449	2544	914	496	-	2186
単繊維繊度(dtex)	1.2	1.1	6.3	2.3	1.2	-	5.4
強度(cN/dtex)	29.2	33.4	22.5	31.0	27.4	-	30.9
弾性率(cN/dtex)	1350	1610	950	1500	1224	-	1537
140~145度の融解ピークの数	1	1	1	1	1	-	2
145度以上の融解ピークの数	1	1	1	1	0	-	1
U%	1.2	2.1	1.3	2.7	3.1	-	3.4

【0028】

【表2】

	実施例1	比較例1
経糸強力利用率(%)	75	64
緯糸強力利用率(%)	90	80

【0029】

【発明の効果】本発明によると均一性に優れた各種スポ

ーツ衣料や防弾・防護衣料などの高性能テキスタイル、さらに言えばロープ・釣り糸・ネット、等に有用な高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。

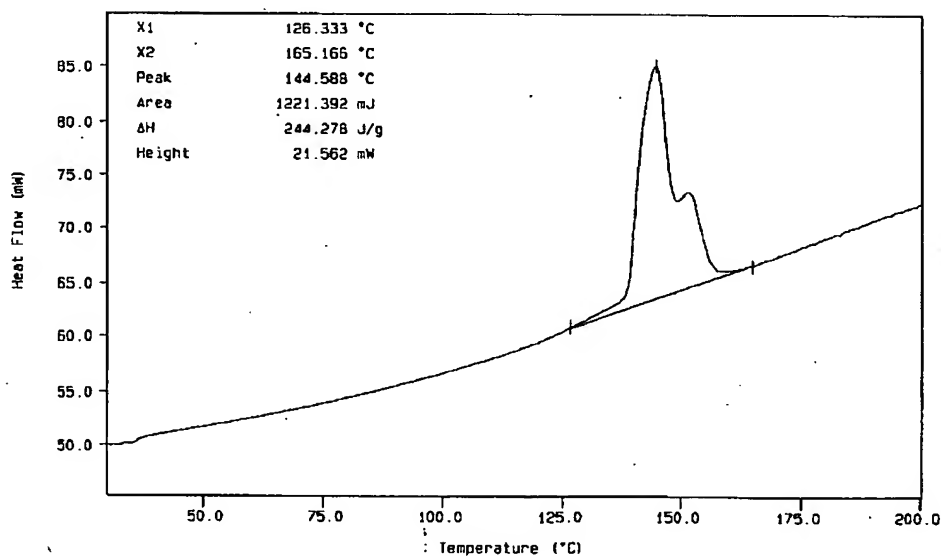
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の繊維のDSCの測定結果。

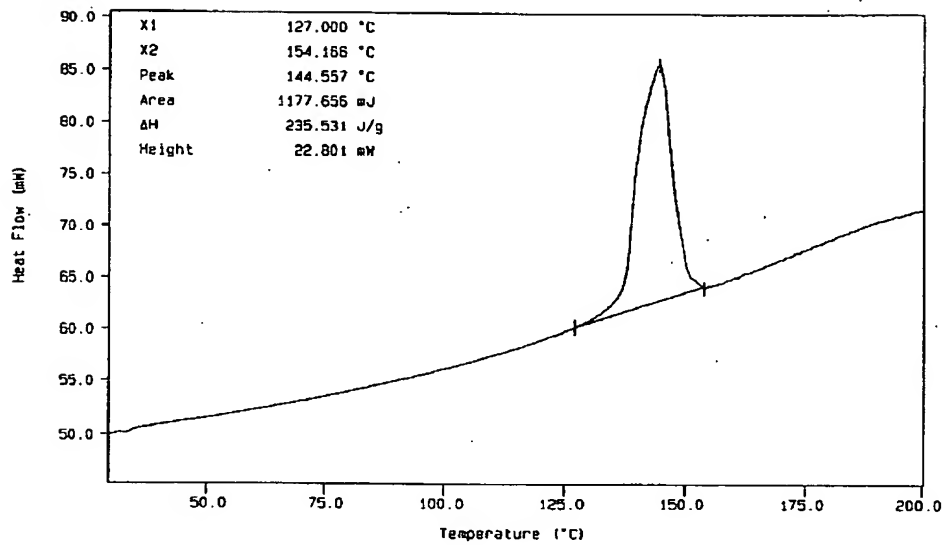
【図2】比較例1の繊維のDSCの測定結果。

【図3】比較例3の繊維のDSCの測定結果。

【図1】



【図 2】



【図 3】

